

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-134189

(43)Date of publication of application : 28.05.1996

(51)Int.Cl.

C08G 61/02

C09K 19/38

G02F 1/13

G02F 1/13

(21)Application number : 06-277684

(71)Applicant : YOSHINO KATSUMI
KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 11.11.1994

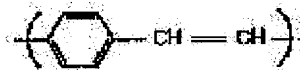
(72)Inventor : YOSHINO KATSUMI
HAMAGUCHI MAKI

(54) PI-CONJUGATED POLYMER

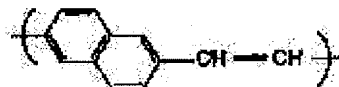
(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject polymer containing specific phenylenevinylene units and specific naphthalenevinylene units as main repeating units, excellent in processing properties such as solubility and meltability, showing a thermal transition type liquid crystal phase, and useful as an organic electronic material, etc.

CONSTITUTION: This polymer comprises (A) 1,4-phenylenevinylene units of formula I and (B) 2,6-naphthalenevinylene units of formula II as main repeating units in a ratio of 0.1:0.9 to 0.9:0.1, preferably 0.2:0.8 to 0.8:0.2. The polymer is obtained e.g. by subjecting p-xylylene dihalide and 2,6-bis(halo)methylnaphthalene to a hydrogen halide-removing reaction using a base such as potassium tert-butoxide or sodium hydride.



I



II

*** NOTICES ***

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

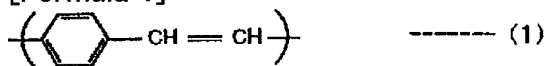
3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

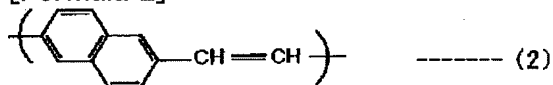
[Claim(s)]

[Claim 1]A following chemical formula (1) A 1,4-phenylenevinylene unit and a following chemical formula (2) which are shown A 2,6-naphthalene vinylene unit shown is included as main repeating units, and each content ratio -- a mole ratio 0.1:0.9 -- or -- pi-conjugate type polymers polymer being 0.9:0.1.

[Formula 1]



[Formula 2]



[Claim 2]a content ratio of said 1,4-phenylenevinylene unit and a 2,6-naphthalene vinylene unit -- a mole ratio 0.2:0.8 -- or -- The pi-conjugate type polymers polymer according to claim 1 which is 0.8:0.2.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention about pi-conjugate type polymers polymer in detail, It excels in processability, such as solubility and melting nature, especially about pi-conjugate type polymers polymer used as an organic electronics material etc., and is related with pi-conjugate type polymers polymer which presents a heat transition type liquid crystal phase (molecular orientation is easily controllable if it lengthens).

[0002]

[Description of the Prior Art] Polyallylene vinylene which is the chain macromolecule in which the aromatic ring and the vinylene group stood in a row by turns It is known as one of the pi[[which is henceforth called PAV]]-conjugate type conductive polymers.

[0003] This poly para-phenylene vinylene that contains benzene as a repeating unit as PAV until now [It is henceforth called PPV.] Poly (1,4-naphthalene vinylene) and poly (2,6-naphthalene vinylene) which contain naphthalene as a repeating unit [It is henceforth called 2 and 6-PNV.] Or the poly (2,5-thienylene vinylene) etc. which contain a thiophene as a repeating unit are compounded. Research and development are actively furthered from each of these showing high conductivity in the state where the electron acceptor or the electron donor was doped, and having also in the atmosphere the feature of being comparatively stable. An invention according to Burroughes etc. these days [J.H. Burrough-es, D.D.C. Bradly, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Frind, P.L.Burns, and A.B. Holms, Nature, vol. 347 and p.539 (1990)] Henceforth, the application as the display device using high luminous efficiency or a light emitting device attracts attention.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] When the degree of polymerization is high enough, generally one of the problems which said conventional PAV holds is insoluble and infusible, and I hear that it is lacking in processability, and it is in it. About this point, introducing a methoxy group or an alkoxy group with longer chain length into an aromatic ring is proposed as a remedy. According to this, the solubility to an organic solvent improves to some extent, and the thin film forming by a spin coat etc. is possible. Furthermore these days shows a heat transition type liquid crystal phase, namely, it is the alkoxy substitution PAV in which a self-orientation formation is [that it can fuse and] possible. [Poly (2,5-dinonyloxy-p-phenylenevinylene)] is reported. [M.Hamaguchi and KYoshino:Jpn.J.Appl.Phys., vol.33, p.L1478 (1994)] .However, generally, when introducing a bulky substient in order to improve processability since an alkyl group and an alkoxy group are ingredients (electrical conduction happens along with the PAV main chain which pi conjugate carried out) which do not contribute to conductivity in itself, it is not avoided that conductivity (conductivity) falls a little.

[0005] On the other hand, since PAV is upright linear macromolecule, the physical properties of material are influenced in the orientation of the molecule in it strongly with a natural thing. For example, electrical conduction is started more easily than the direction it is more nearly right-angled to a chain to meet a chain. A mechanical strength is also excellent in the direction of the direction of a chain. Therefore, in order to optimize the physical properties as a material, it is

necessary to control the orientation of a chain.

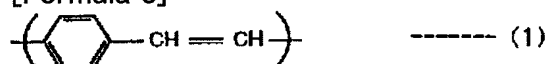
[0006] Since it is above, crystallinity thru/or a stacking tendency are high and the method for building PAV excellent also in processability (solubility, melting nature, etc.) has been devised variously. The typical example is the method of using precursor polymer of the fusibility of PAV. That is, after having compounded precursor polymer of the fusibility of PAV first, dissolving this in a suitable solvent, for example, water, molding by methods, such as a spin coat, extending in this stage and carrying out orientation of the chain, it changes into PAV by heat-treating. However, this method has left many problems which should be solved, like thin film molding to a substrate in which it is difficult for operation to mold in complicated predetermined shape and size cannot be performed.

[0007] This invention is made paying attention to such a situation, and the purpose is compared with said conventional PAV, pi-conjugate type polymers polymer excellent in processability, such as solubility and melting nature, tends to be provided, and also it is going to provide pi-conjugate type polymers polymer which can present a heat transition type liquid crystal phase, and can control molecular orientation easily.

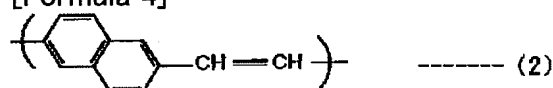
[0008]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned technical problem, pi-conjugate type polymers polymer concerning this invention has the following composition. Namely, the pi-conjugate type polymers polymer according to claim 1, Following chemical formula (1) A 1,4-phenylenevinylene unit and a following chemical formula (2) which are shown A 2,6-naphthalene vinylene unit shown is included as main repeating units, and each content ratio -- mole ratio 0.1:0.9 -- or -- It is pi-conjugate type polymers polymer being 0.9:0.1.

[Formula 3]



[Formula 4]



[0009] As for the pi-conjugate type polymers polymer according to claim 2, the content ratio of said 1,4-phenylenevinylene unit and a 2,6-naphthalene vinylene unit is a mole ratio. It is the pi-conjugate type polymers polymer according to claim 1 which is 0.2:0.8 thru/or 0.8:0.2.

[0010]

[Function] pi-conjugate type polymers polymer concerning this invention has composition like the above. This polymers polymer will be copolymerization type PAV which naphthalene and benzene combine by the 2 or 6th place and the 1 or 4th place, respectively, if it puts in another way. each content ratio -- mole ratio. 0.1:0.9 or -- 0.9:0.1 It carries out.

Processability, such as solubility and melting nature, can be given by considering it as this molecular structure, without spoiling character, such as conductivity. the above-mentioned content ratio -- mole ratio 0.2:0.8 -- or -- If this polymers polymer presents a heat transition type liquid crystal phase, therefore formation of the orientation order in a liquid crystal phase is used by being referred to as 0.8:0.2, the orientation of the chain in material is easily controllable. That is, the orientation control by the magnetic field or an electric field or the orientation formation by shearing stress is possible. If spinning is carried out by a molten state, the fibrous polymers of the tropism of your kind consideration can also be obtained.

[0011] Hereafter, these contents are explained more to details. Generally like the above-mentioned, PAV without substituents, such as an alkoxy group, is the powder of insoluble and non-*. This is understood to be because for a PAV molecule to form the high crystalline molecular association organization strongly connected with the line according to Van der Waals force comparatively highly [symmetry] therefore. And it is thought that the effect of substituents, such as an alkoxy group, weakens an intermolecular interaction, and it is in improving compatibility with a solvent.

[0012]Then, it is referred to as copolymerization type PAV which this invention persons consider the relation between the skeletal structure of PAV, and physical properties, and, as a result, contains both benzene and naphthalene as a repeating unit, and, mole ratio of this benzene and naphthalene 0.1:0.9 — or — When using 0.9:0.1, it finds out that processability can also be given without spoiling the feature of PAV as pi-conjugate type polymers, and came to complete this invention.

[0013]That is, although each of pure PPV and 2, and 6-PNV(s) has too strong an intermolecular interaction for dissolving or fusing to an organic solvent, since the symmetry of a molecule will fall if copolymerization of each other is carried out, they serves as meltable and fusible. That is, processability can be given, without spoiling the feature of PAV as pi-conjugate type polymers, such as conductivity.

[0014]Based on this knowledge, pi-conjugate type polymers polymer concerning this invention, Make copolymerization type PAV which contains both benzene and naphthalene as a repeating unit, i.e., a 1,4-phenylenevinylene unit and a 2,6-naphthalene vinylene unit, into pi-conjugate type polymers polymer included as main repeating units, and, the content ratio of this 1,4-phenylenevinylene unit and a 2,6-naphthalene vinylene unit — mole ratio 0.1:0.9 — or — He is trying to be set to 0.9:0.1 (the pi-conjugate type polymers polymer according to claim 1).

[0015]Therefore, pi-conjugate type polymers polymer concerning this invention is excellent in processability, such as solubility and melting nature, compared with said conventional PAV. That is, compared with the conventional PAV, it excels in processability, such as solubility and melting nature, and the characteristics, such as the other conductivity, are excellent conventionally like PAV. Compared with PAV of the type which introduced substituents, such as said alkoxy group, into the aromatic ring, it excels in solubility and melting nature extremely, and slight conductivity is also excellent. Since PAV is compoundable by a single step compared with the method of using precursor polymer of the fusibility of said PAV, the operation in the case of manufacture is very simple, and it excels in the moldability to specified shape or a size remarkably, and excels in the point that thin film molding to a substrate is possible.

[0016]here — content ratio (mole ratio) of a 1,4-phenylenevinylene unit and a 2,6-naphthalene vinylene unit. 0.1:0.9 or — 0.9:0.1 Carrying out is based on an experimental result. Mole ratio 0.1:0.9 Since there are too many 2,6-naphthalene vinylene units and the intermolecular interaction is strong, when the following is used, It is because solubility and melting nature fall, and there are too many 1 and 4-phenylenevinylene units, and an intermolecular interaction is strong, when it 0.9:0.1 super-**, so solubility and melting nature fall and it becomes [an insufficient next door and] insufficient.

[0017]the content ratio of said 1,4-phenylenevinylene unit and a 2,6-naphthalene vinylene unit — mole ratio 0.2:0.8 — or — If 0.8:0.2 is used, a molecule will be cylindrical and, And since it becomes upright moderately, by presenting a heat transition type liquid crystal phase, and using formation of the orientation order in this liquid crystal phase, the orientation of a chain can be controlled easily, therefore a stacking tendency can also be improved (the pi-conjugate type polymers polymer according to claim 2). In this case, it is thought that the 2,6-naphthalene vinylene unit is carrying out the role of the crankshaft as used in the field of in the field of liquid crystal engineering to a PPV molecule. That is, when there is no it, it is imagined as that to which the liquid crystal temperature of PPV which will exceed pyrolysis temperature by the strong intermolecular interaction is reduced by introducing the rotational movement around the axis which connects the 2 or 6th place of a naphthalene unit.

[0018]pi-conjugate type polymers polymer concerning this invention is compoundable using a publicly known method. For example, it is compoundable by carrying out the dehydrohalogenation of p-xylylene dihalide and the 2,6-screw halomethyl naphthalene by bases, such as potassium tert-butoxide and sodium hydride. At this time, chlorine, bromine, and iodine are preferred as a halogen in a raw material. In addition, it is obtained also by the Wittig reaction using a diphosphonium salt and dialdehyde.

[0019]In pi-conjugate type polymers polymer concerning this invention, it is possible to introduce various substituents if needed and to change physical properties as well as the case in publicly

known PAV. For example, by generally introducing an alkyl group into the benzene ring thru/or a naphthalene ring, the softening melting temperature of polymers can be reduced further, or solubility can be increased. If a methoxy group and the alkoxy group in which chain length is still bigger are introduced, an optical band gap can be changed. Greenham's and others report As it is in [N.C. Greenham, S.C. Moratti, D.D.C. Bradley, R.H. Friend, and A.B. Holmes, Nature, vol.365, p.628 (1993)], Generally the EL element of difficult blue light is also producible with the light emitting diode which uses an inorganic substance as a base by replacing one hydrogen of a vinylene group by a cyano group, or introducing the structure of disconjugation molds, such as a methylene group, selectively into a PAV polymers main chain, and making pi conjugate length small.

[0020] Since pi-conjugate type polymers polymer concerning this invention is meltable and fusible, it can process desired shape using a publicly known method completely like the usual plastic. for example, -- dissolving the above-mentioned polymers polymer in suitable solvents, such as chloroform, toluene, and a tetrahydrofuran, and considering it as a solution -- this -- a spin coat -- it can cast and a thin film can be made. Or it is possible a hotpress, injection molding, and to carry out melt spinning using the melting nature. It is also possible to consider it as a thin film with the **** vacuum deposition indicated to JP,62-250166,A.

[0021]

[Example] p-xylylene dichloride and 2,6-screw chloromethyl naphthalene, It melts in a tetrahydrofuran at a predetermined rate (the monomer brewing of Table 1 mole ratio shown in the column of a ratio), and the dehydrohalogenation reaction was carried out by potassium tert-butoxide, and it was made to polymerize at -10 ** among an inert atmosphere. And supply this reaction mixed liquor to superfluous methanol, and a reaction is stopped, and the generated polymer was settled. Next, it dried and powdered polymer was obtained, after catching these settlings by filtration.

[0022] Thus, softening temperature was measured and a liquid crystal plasticity and the solubility to chloroform were investigated about the obtained polymer, i.e., pi-conjugate type polymers polymer. At this time, it measured under the microscope with a hot stage about softening temperature. About the liquid crystal plasticity, it investigated by observation by polarizing microscope with a hot stage, and what caused liquid crystal transition was shown in O, and what was not started was shown in Table 1 by x. If attached to solubility, the solubility to chloroform showed [more than 30wt% of thing] ** and the thing below 10wt% for O and 30 - 10wt% of a thing in Table 1 by x.

[0023]

[Table 1]

区分	モノマー 仕込比 ^{**} A : B (mol : mol)	クロロ ホルム への 溶解性	軟化点 (°C)	液晶 形成性
比較例 1	0 : 1.0	×	軟化せず	×
実施例 1	0.1 : 0.9	△	350	×
実施例 2	0.2 : 0.8	○	300	○
実施例 3	0.3 : 0.7	○	250	○
実施例 4	0.5 : 0.5	○	180	○
実施例 5	0.7 : 0.3	○	260	○
実施例 6	0.8 : 0.2	○	280	○
実施例 7	0.9 : 0.1	△	330	×
比較例 2	1.0 : 0	×	軟化せず	×

注) *1 ----- A : p-キシリレンジクロリド
B : 2,6-ビスクロロメチルナフタレン

[0024] So that clearly from Table 1 In p-xylylene dichloride charge:0% (2,6-screw chloromethyl naphthalene charge: 100 %) of the case. Namely, when the polymer obtained is pi-conjugate type polymers which contain 2,6-naphthalene vinylene as a repeating unit (comparative example 1), And a 2,6-screw chloromethyl naphthalene charge : In 0% (p-xylylene dichloride charge: 100%) of the case. That is, when it is pi-conjugate type polymers which contain 1 and 4-phenylenevinylene as a repeating unit (comparative example 2), solubility is x (less than [10wt%]), solubility is bad and softening does not present a liquid crystal phase below with decomposition temperature, either, as known conventionally.

[0025] on the other hand, brewing mole ratio of p-xylylene dichloride and 2,6-screw chloromethyl naphthalene 0.1:0.9 -- or -- When it is 0.9:0.1, The polymer obtained includes a 1,4-phenylenevinylene unit and a 2,6-naphthalene vinylene unit as main repeating units, and these content ratio -- mole ratio 0.1:0.9 -- or -- It is pi-conjugate type polymers polymer (examples 1-7) of 0.9:0.1, and solubility is ** (30 - 10wt%) or O (more than 30wt%), and they are excellent in solubility, and are softened below in decomposition temperature.

[0026] especially -- the above-mentioned brewing mole ratio 0.2:0.8 -- or -- When it is 0.8:0.2, namely, the above-mentioned content ratio -- mole ratio 0.2:0.8 -- or -- In the case of pi-conjugate type polymers polymer (examples 2-6) which is 0.8:0.2, All solubility is O (more than 30wt%), and it excels in solubility extremely, and softening temperature becomes still lower, and further, liquid crystal transition is caused and it comes to present a heat transition type liquid crystal phase. the inside of it -- the above-mentioned content ratio (mole ratio) 0.3:0.7 -- or -- the case (examples 3-5) where it is 0.7:0.3 -- furthermore -- When it was 0.5:0.5 (example 4), softening temperature became lower and it was not shown in Table 1, but. Solubility became higher, melting nature improved, and if it was easy to present a heat transition type liquid crystal phase and it was lengthened, it was checked that the orientation of a chain can be controlled more easily.

[0027] if a heat transition type liquid crystal phase is presented and lengthened from the above thing, it enables it to control molecular orientation easily -- being alike -- content ratio (mole ratio) of a 1,4-phenylenevinylene unit and a 2,6-naphthalene vinylene unit 0.2:0.8 -- or -- It turns out that it is good to use 0.8:0.2. This content ratio (mole ratio). Follow on approaching 0.5:0.5, and softening temperature becomes low, and each characteristic, such as solubility, a liquid crystal plasticity, and melting nature, improves, and, considering this point, content ratio (mole ratio) 0.2:0.8 -- or -- 0.8:0.2 0.3:0.7 -- or -- 0.7:0.3 -- furthermore -- 0.4:0.6 -- or -- It turns out that it is better to make it into 0.6:0.4.

[0028]

[Effect of the Invention]pi-conjugate type polymers polymer concerning this invention includes a 1,4-phenylenevinylene unit and a 2,6-NAFTA RIREN vinylene unit as main repeating units, as explained above, and these content ratio (mole ratio). 0.1:0.9 or -- 0.9:0.1 It is pi-conjugate type polymers polymer carried out.

It compares with the conventional PAV (polyallylene vinylene which is pi-conjugate type polymers), Excel in processability, such as solubility and melting nature, and the characteristics, such as the other conductivity, are excellent like the conventional PAV, Therefore, since desired shape or a size can be processed comparatively easily and high conductivity can be shown in a doping state, the effect that it can be conveniently used as an organic electronics material etc. is done so.

[0029]the above-mentioned content ratio (mole ratio) 0.2:0.8 -- or -- If a heat transition type liquid crystal phase is presented and lengthened by being referred to as 0.8:0.2, By using formation of the orientation order in this liquid crystal phase, the orientation of a chain can be controlled easily, therefore it is easy to change material physical properties, such as electrical conductivity and a mechanical strength, and the effect of becoming easy to attain optimization of material physical properties can be done so.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-134189

(43) 公開日 平成8年(1996)5月28日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 61/02	N L F			
C 0 9 K 19/38		9279-4H		
G 0 2 F 1/13	1 0 2			
	5 0 0			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-277684

(22) 出願日 平成6年(1994)11月11日

(71) 出願人 590003331

吉野 勝美

大阪府岸和田市尾生町166-3

(71) 出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号

(72) 発明者 吉野 勝美

大阪府岸和田市尾生町166-3

(72) 発明者 濱口 眞基

兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号

株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 金丸 章一

(54) 【発明の名称】 π -共役型高分子重合物

(57) 【要約】

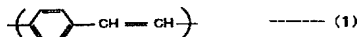
【構成】 1, 4-フェニレンビニレン単位と 2, 6-ナフタリレンビニレン単位とを主要な繰り返し単位として含み、且つ、それらの含有率比がモル比で 0.1:0.9 乃至 0.9:0.1 であることを特徴とする π -共役型高分子重合物。

【効果】 従来の PAV (π -共役型高分子であるポリアリレンビニレン) に比べ、溶解性や溶融性といった加工性に優れ、従って、有機エレクトロニクス部品材料等として好適に使用し得、又、上記含有率比をモル比で 0.2:0.8 乃至 0.8:0.2 とすることにより、熱転移型液晶相を呈し、引いては、この液晶相における配向秩序の形成を利用することにより、分子鎖の配向を容易に制御することができ、従って、材料物性の最適化が図り易くなる。

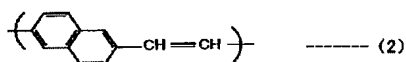
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記化学式(1)で示される1, 4-フェニレンビニレン単位と下記化学式(2)で示される2, 6-ナフタレンビニレン単位とを主要な繰り返し単位として含み、且つ、それぞれの含有率比がモル比で0.1:0.9乃至0.9:0.1であることを特徴とする π -共役型高分子重合体。

【化1】



【化2】



【請求項2】 前記1, 4-フェニレンビニレン単位と2, 6-ナフタレンビニレン単位との含有率比がモル比で0.2:0.8乃至0.8:0.2である請求項1記載の π -共役型高分子重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、 π -共役型高分子重合体に関し、詳細には、有機エレクトロニクス材料等として使用される π -共役型高分子重合体に関し、特に、溶解性、溶融性等の加工性に優れると共に、熱転移型液晶相を呈する（引いては分子配向を容易に制御できる） π -共役型高分子重合体に関する。

【0002】

【従来の技術】芳香環とビニレン基とが交互に連なった鎖状高分子であるポリアリレンビニレン〔以降、PAVという〕は、 π -共役型導電性高分子のひとつとして知られている。

【0003】かかるPAVとして、これまでに、ベンゼンを繰り返し単位として含むポリパラフェニレンビニレン〔以降、PPVという〕、ナフタレンを繰り返し単位として含むポリ（1, 4-ナフタレンビニレン）やポリ（2, 6-ナフタレンビニレン）〔以降、2,6-PNVという〕、或いは、チオフェンを繰り返し単位として含むポリ（2, 5-チエニレンビニレン）等が合成されている。これらはいずれも、電子受容体又は電子供与体をドーピングした状態において高い導電性を示し、又、大気中でも比較的安定であるという長を有することから、活発に研究開発が進められている。更に、最近では、Burroughes等による発明〔J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burns, and A.B. Holmes, Nature, vol. 347, p. 539 (1990)〕以降、高い発光効率を利用した表示素子、或いは発光素子としての応用が注目を集めている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】前記従来のPAVの抱える問題点のひとつは、その重合度が充分高い場合、一

般に不溶不融であって加工性に乏しいということである。この点に関しては、メトキシ基や或いはもっと鎖長の長いアルコキシ基を芳香環に導入することが改善策として提案されている。これによれば、有機溶媒への溶解性は、ある程度改善され、スピンコートなどによる薄膜形成が可能になっている。さらに最近では、熱転移型液晶相を示す、即ち熔融可能で自己配向形成可能なアルコキシ置換PAV〔ポリ（2, 5-ジノニルオキシ-p-フェニレンビニレン）〕が報告されている〔M. Hamaguchi and K. Yoshino: Jpn. J. Appl. Phys., vol. 33, p. L1478 (1994)〕。しかしながら、一般に、アルキル基やアルコキシ基は、それ自身導電性に寄与しない（電気伝導は π 共役したPAV主鎖に沿って起こる）成分であるので、加工性を高めるために嵩高い置換基を導入する場合には、導電性（導電率）が若干低下することは避けられない。

【0005】他方、PAVは、剛直な線状高分子であるから、当然のことながら、材料の物性はその中の分子の配向に強く影響される。例えば、電気伝導は、分子鎖に沿っての方が、分子鎖に直角な方向よりも容易におこる。又、機械的強度も、分子鎖の方向の方が優れる。従って、材料としての物性を最適化するには、分子鎖の配向を制御する必要がある。

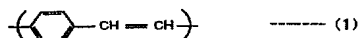
【0006】以上のようなことから、結晶性ないし配向性が高く、加工性（溶解性および溶融性等）にも優れたPAVをつくるための方法が種々考案されてきた。その代表的な例は、PAVの可溶性の前駆体ポリマーを利用する方法である。つまり、PAVの可溶性の前駆体ポリマーを先ず合成し、これを適当な溶媒、例えば水に溶解させてスピンコート等の方法により成型し、この段階で延伸して分子鎖を配向させた後、熱処理することによってPAVに変換するというものである。しかしながら、この方法は、操作が煩雑である、所定の形状や寸法に成型することが困難である、基板への薄膜成型ができない等の解決すべき多くの問題点を残している。

【0007】本発明は、この様な事情に着目してなされたものであって、その目的は前記従来のPAVに比べて、溶解性、溶融性等の加工性に優れた π -共役型高分子重合体を提供し、更に熱転移型液晶相を呈することができて分子配向を容易に制御できる π -共役型高分子重合体を提供しようとするものである。

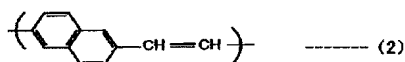
【0008】

【課題を解決するための手段】上記の課題を達成するために、本発明に係る π -共役型高分子重合体は次のような構成としている。即ち、請求項1記載の π -共役型高分子重合体は、下記化学式(1)で示される1, 4-フェニレンビニレン単位と下記化学式(2)で示される2, 6-ナフタレンビニレン単位とを主要な繰り返し単位として含み、且つ、それぞれの含有率比がモル比で0.1:0.9乃至0.9:0.1であることを特徴とする π -共役型高分子重合体である。

【化3】



【化4】



【0009】請求項2記載の π -共役型高分子重合物は、前記1, 4-フェニレンビニレン単位と2, 6-ナフタレンビニレン単位との含有率比がモル比で0.2:0.8乃至0.8:0.2である請求項1記載の π -共役型高分子重合物である。

【0010】

【作用】本発明に係る π -共役型高分子重合物は、前記の如き構成としている。この高分子重合物は、換言すれば、ナフタレンとベンゼンとがそれぞれ、2, 6位、及び、1, 4位で結合してなる共重合型PAVであり、それぞれの含有率比をモル比で0.1:0.9乃至0.9:0.1としたものである。かかる分子構造とすることによって、導電性等の性質を損なわずに、溶解性や溶融性といった加工性を付与することができる。さらに、上記含有率比をモル比で0.2:0.8乃至0.8:0.2とすることにより、この高分子重合物は熱転移型液晶相を呈し、そのため液晶相における配向秩序の形成を利用すれば、材料における分子鎖の配向を容易に制御することができる。即ち、磁場や電場による配向制御、或いはセン断応力による配向形成が可能である。又、溶融状態で紡糸すれば高配向性の繊維状高分子を得ることもできる。

【0011】以下、この内容についてより詳細に説明する。前述の如く、アルコキシ基等の置換基のないPAVは、一般に不溶、不融の粉末である。これは、PAV分子が線状で対称性が比較的高く、そのためファンデルワールス力で強く結ばれた結晶性の高い分子集合組織を形成するからであると理解される。そして、アルコキシ基等の置換基の効果は、分子間相互作用を弱めると共に、溶媒との親和性を高めることにあると考えられる。

【0012】そこで、本発明者らはPAVの骨格構造と物性との関係を検討し、その結果、ベンゼンとナフタレンとをともに繰り返し単位として含む共重合型PAVとすると共に、このベンゼンとナフタレンとのモル比を0.1:0.9乃至0.9:0.1にすれば、 π -共役型高分子としてのPAVの特長を損なわずに加工性をも付与できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】即ち、純粋なPPVと2,6-PNVは、いづれも、有機溶媒に溶解或いは溶融するには分子間相互作用が強すぎるが、お互いを共重合すると、分子の対称性が低下するため、可溶、可融となる。つまり、導電性等の π -共役型高分子としてのPAVの特長を損なわずに加工性を付与できるのである。

【0014】かかる知見に基づき、本発明に係る π -共

役型高分子重合物は、ベンゼンとナフタレンとを共に繰り返し単位として含む共重合型PAV、即ち、1, 4-フェニレンビニレン単位と2, 6-ナフタレンビニレン単位とを主要な繰り返し単位として含む π -共役型高分子重合物にすると共に、この1, 4-フェニレンビニレン単位と2, 6-ナフタレンビニレン単位との含有率比がモル比で0.1:0.9乃至0.9:0.1になるようにしているのである（請求項1記載の π -共役型高分子重合物）。

【0015】従って、本発明に係る π -共役型高分子重合物は、前記従来のPAVに比べて溶解性、溶融性等の加工性に優れている。即ち、従来のPAVに比べ、溶解性や溶融性といった加工性に優れ、それ以外の導電性等の特性は従来PAVと同様に優れている。又、前記アルコキシ基等の置換基を芳香環に導入したタイプのPAVに比べると、溶解性及び溶融性に極めて優れ、導電性も少し優れている。前記PAVの可溶性の前駆体ポリマーを利用する方法に比べると、一段階でPAVを合成できるため製造の際の操作が極めて簡便であり、所定形状や寸法への成型性に著しく優れ、基板への薄膜成型可能という点で優れている。

【0016】ここで、1, 4-フェニレンビニレン単位と2, 6-ナフタレンビニレン単位との含有率比（モル比）を0.1:0.9乃至0.9:0.1としているのは、実験結果によるものであり、モル比を0.1:0.9未満にすると、2, 6-ナフタレンビニレン単位が多すぎて分子間相互作用が強いため、溶解性及び溶融性が低下して不十分となり、0.9:0.1超にすると、1, 4-フェニレンビニレン単位が多すぎて分子間相互作用が強いため、溶解性及び溶融性が低下して不十分となるからである。

【0017】前記1, 4-フェニレンビニレン単位と2, 6-ナフタレンビニレン単位との含有率比をモル比で0.2:0.8乃至0.8:0.2にすると、分子が棒状で、且つ、適度に剛直となるため、熱転移型液晶相を呈し、この液晶相における配向秩序の形成を利用することにより、分子鎖の配向を容易に制御することができ、そのため配向性を高めることもできる（請求項2記載の π -共役型高分子重合物）。この場合、2, 6-ナフタレンビニレン単位は、PPV分子に対して液晶工学の分野でいうところのクラックシャフトの役割をしていると考えられる。つまり、それが無い場合には強い分子間相互作用により熱分解温度を越えるであろうPPVの液晶温度を、ナフタレンユニットの2, 6位を結ぶ軸のまわりの回転運動の導入によって低下させているものと推察される。

【0018】本発明に係る π -共役型高分子重合物は、公知の方法を用いて合成することができる。例えば、p-キシリレンジハライドと2, 6-ビスハロメチルナフタレンとをカリウムtert-ブトキシドや水素化ナトリウム等の塩基により脱ハロゲン化水素することにより合成

できる。このとき、原料中のハロゲン元素としては、塩素、臭素やヨウ素が好適である。その他、ジホスホニウム塩とジアルデヒドとを用いるWittig反応によっても得られる。

【0019】本発明に係る π -共役型高分子重合物において、公知のPAVの場合と同様に、必要に応じて種々の置換基を導入して物性を変化させることが可能である。例えば、一般にアルキル基をベンゼン環ないしナフタレン環に導入することにより、高分子の軟化熔融温度をさらに低下させたり、溶解度を増大させることができる。メトキシ基やさらに鎖長の大きなアルコキシ基を導入すれば、光学バンドギャップを変化させることができる。又、Greenhamらの報告〔N.C. Greenham, S.C. Moratti, D.D.C. Bradley, R.H. Friend, and A.B. Holmes, Nature, vol. 365, p. 628 (1993)〕にあるように、ビニレン基のひとつの水素をシアノ基と置換したり、或いはPAV高分子主鎖のなかにメチレン基等の非共役型の構造を部分的に導入して π 共役長を小さくすることにより、無機物をベースとする発光ダイオードでは一般に困難な青色発光のEL素子を作製することもできる。

【0020】本発明に係る π -共役型高分子重合物は、可溶・可融であるので通常のプラスチックと全く同様に公知の方法を用いて所望の形状に加工することができる。例えば、クロロホルム、トルエン、テトラヒドロフラン等の適当な溶媒に上記高分子重合物を溶解させて溶液とし、これをスピンコートやキャストリングして薄膜を作ることができる。あるいは、その溶解性を利用してホットプレス、射出成型や熔融紡糸することが可能である。又、特開昭62-250166号公報に記載されている如き真空蒸着により薄膜とすることも可能である。

【0021】

【実施例】p-キシリレンジクロリドと、2,6-ビスクロロメチルナフタレンとを、所定の割合（表1のモノマー仕込比の欄に示されるモル比）でテトラヒドロフランに溶かし、不活性雰囲気中、 -10°C でカリウムtert-ブトキシドにより脱ハロゲン化水素反応させて重合させた。そして、この反応混合液を過剰のメタノールに投入し、反応を停止させると共に、生成した重合物を沈澱させた。次に、この沈澱物を濾過により捕集した後、乾燥し、粉末状の重合物を得た。

【0022】このようにして得られた重合物、即ち π -共役型高分子重合物について、軟化点を測定し、又、液晶形成性、クロロホルムへの溶解性を調べた。このとき、軟化点については、ホットステージ付顕微鏡により測定した。液晶形成性については、ホットステージ付偏光顕微鏡観察により調べ、液晶転移を起こしたものを○、起こさなかったものを×で表1に示した。溶解性については、クロロホルムへの溶解度が30wt%超のものを○、30～10wt%のものを△、10wt%未満のものを×で表1に示した。

【0023】

【表1】

区分	モノマー仕込比 ^{*1} A : B (mol : mol)	クロロホルムへの溶解性	軟化点 ($^{\circ}\text{C}$)	液晶形成性
比較例1	0 : 1.0	×	軟化せず	×
実施例1	0.1 : 0.9	△	350	×
実施例2	0.2 : 0.8	○	300	○
実施例3	0.3 : 0.7	○	250	○
実施例4	0.5 : 0.5	○	180	○
実施例5	0.7 : 0.3	○	260	○
実施例6	0.8 : 0.2	○	280	○
実施例7	0.9 : 0.1	△	330	×
比較例2	1.0 : 0	×	軟化せず	×

注) *1 ---- A : p-キシリレンジクロリド
B : 2,6-ビスクロロメチルナフタレン

【0024】表1から明らかなように、p-キシリレンジクロリド仕込量：0%（2,6-ビスクロロメチルナフタレン仕込量：100%）の場合、即ち、得られる重合物が2,6-ナフタレンビニレンを繰り返し単位として含む π -共役型高分子である場合（比較例1）、及び、2,6-ビスクロロメチルナフタレン仕込量：0%（p-キシリレンジクロリド仕込量：100%）の場合、即ち、1,4-フェニレンビニレンを繰り返し単位として含む π -共役型高分子である場合（比較例2）においては、従来より知られている如く、溶解度が×（10wt%未満）であって溶解性が悪く、又、分解温度以下では軟化することも液晶相を呈することもない。

【0025】これに対して、p-キシリレンジクロリドと2,6-ビスクロロメチルナフタレンとの仕込モル比が0.1 : 0.9乃至0.9 : 0.1の場合、得られる重合物は、1,4-フェニレンビニレン単位と2,6-ナフタレンビニレン単位とを主要な繰り返し単位として含み、且つ、それら含有率比がモル比で0.1 : 0.9乃至0.9 : 0.1の π -共役型高分子重合物（実施例1～7）であり、それらは溶解度が△（30～10wt%）又は○（30wt%超）であって溶解性に優れ、又、分解温度以下で軟化する。

【0026】特に、上記仕込モル比が0.2 : 0.8乃至0.8 : 0.2の場合、即ち、上記含有率比がモル比で0.2 : 0.8乃至0.8 : 0.2である π -共役型高分子重合物（実施例2～6）の場合、溶解度が全て○（30wt%超）であって溶解性に極めて優れ、又、軟化点が一層低くなり、更に、液晶転移を起こし、熱転移型液晶相を呈するようになる。その中で、上記含有率比（モル比）が0.3 : 0.7乃至0.7 : 0.3の場合（実施例3～5）、更に

は 0.5 : 0.5 の場合（実施例4）、軟化点がより低くなり、又、表1には示さなかったが、溶解度がより高くなり、溶解性が向上すると共に、熱転移型液晶相を呈し易く、引いては分子鎖の配向をより容易に制御し得ることが確認された。

【0027】以上のことから、熱転移型液晶相を呈し、引いては分子配向を容易に制御できるようにするには、1,4-フェニレンビニレン単位と2,6-ナフタレンビニレン単位との含有率比（モル比）を 0.2 : 0.8 乃至 0.8 : 0.2 にするのがよいことがわかる。更に、かかる含有率比（モル比）が 0.5 : 0.5 に近づくに伴って軟化点が低くなり、又、溶解度、液晶形成性、溶解性等の各特性が向上し、この点からすると、含有率比（モル比）は 0.2 : 0.8 乃至 0.8 : 0.2 よりは 0.3 : 0.7 乃至 0.7 : 0.3、更には 0.4 : 0.6 乃至 0.6 : 0.4 にする方がよいことがわかる。

【0028】

【発明の効果】本発明に係るπ-共役型高分子重合物は、以上説明した如く、1,4-フェニレンビニレン単位と

2,6-ナフタレンビニレン単位とを主要な繰り返し単位として含み、且つ、それら含有率比（モル比）を 0.1 : 0.9 乃至 0.9 : 0.1 としたπ-共役型高分子重合物であり、従来のPAV（π-共役型高分子であるところのポリアリレンビニレン）に比べ、溶解性や溶解性といった加工性に優れ、それ以外の導電性等の特性は従来のPAVと同様に優れており、従って、所望形状或いは寸法等に比較的容易に加工することができ、又、ドーピング状態において高い導電性を示すことができるので、有機エレクトロニクス材料等として好適に使用することができるという効果を奏する。

【0029】又、上記含有率比（モル比）を 0.2 : 0.8 乃至 0.8 : 0.2 とすることにより、熱転移型液晶相を呈し、引いては、この液晶相における配向秩序の形成を利用することにより、分子鎖の配向を容易に制御することができ、従って、電気伝導性、機械的強度等の材料物性を変化させ易く、材料物性の最適化が図り易くなるという効果を奏し得る。